

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

10/532247

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. Mai 2004 (06.05.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/037881 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 18/08,
18/32, 18/34, 18/80, C09D 201/00, D06M 15/564, C08G
83/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/011824

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. Oktober 2003 (24.10.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 49 841.5 25. Oktober 2002 (25.10.2002) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
., 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BRUCHMANN,
Bernd [DE/DE]; Bahnhofstr. 58, 67251 Freinsheim
(DE). MEFFERT, Helmut [DE/DE]; Kobellstr. 2, 68167
Mannheim (DE).(74) Anwalt: POHL, Michael; Ludwigsplatz 4, 67059 Lud-
wigshafen (DE).(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD,
GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: USE OF HYPERBRANCHED POLYMERS COMPRISING URETHANE AND/OR UREA GROUPS FOR MODIFY-
ING SURFACES(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON HYPERVERZWEIGTEN POLYMEREN, DIE URETHAN- UND/ODER
HARNSTOFFGRUPPEN AUFWEISEN, ZUR MODIFIZIERUNG VON OBERFLÄCHEN(57) Abstract: The invention relates to substrates comprising a suitable amount of a hyperbranched polymer on the surface thereof
for modifying the properties of the surface. Said polymer comprises urethane and/or urea groups. The invention also relates to a
method for modifying the properties of the surface of substrates.(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Substrate, die auf ihrer Oberfläche eine zur Modifizierung der Oberflä-
cheneigenschaften geeignete Menge eines hypervverzweigten Polymers aufweisen, das Urethan- und/oder Harstoffgruppen aufweist.
Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Modifizierung der Oberflächeneigenschaften von Substraten.

Verwendung von hyperverzweigten Polymeren, die Urethan- und/oder Harnstoffgruppen aufweisen, zur Modifizierung von Oberflächen

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Substrate, die auf ihrer Oberfläche eine zur Modifizierung der Oberflächeneigenschaften geeignete Menge eines hyperverzweigten Polymers aufweisen, das Urethan- und/oder Harnstoffgruppen aufweist. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Modifizierung der Oberflächeneigenschaften von Substraten.

Die Oberflächeneigenschaften von natürlichen und synthetischen Materialien werden wesentlich bestimmt von der Affinität gegenüber Wasser. Überwiegend hydrophile Materialien zeichnen sich durch eine ausgeprägte Wechselwirkung mit Wasser und in der Regel weiteren polaren Lösungsmitteln aus, wohingegen überwiegend hydrophobe Materialien von Wasser und wässrigen Flüssigkeiten nicht oder nur in geringem Maße benetzt werden. Häufig schränken die Oberflächeneigenschaften eines Materials dessen Einsatz- und Behandlungsmöglichkeiten derart ein, dass eine Modifizierung wünschenswert erscheint. Eine Modifizierung zur Erhöhung der Wasseraffinität (Hydrophilie) bezeichnet man dabei als Hydrophilieren, während eine Verbesserung der wasserabweisenden Eigenschaften als Hydrophobieren bezeichnet wird.

Gegenstände aus verschiedenen synthetischen Materialien, wie duroplastische oder thermoplastische Kunststoffe, weisen hydrophobe Oberflächeneigenschaften auf. Vielfach sind hydrophobe Eigenschaften jedoch unerwünscht, wenn die Gegenstände beklebt, beschichtet, bedruckt, gefärbt oder lackiert werden sollen, da die meisten Klebstoffe, Beschichtungsmittel oder Anstrichmittel auf hydrophoben Oberflächen nur unzureichende Haftung zeigen. Hydrophobe Eigenschaften sind auch bei flächenförmigen textilen Gebilden, wie insbesondere Vliesstoffen, unerwünscht. Vliesstoffe werden z. B. als Putz- und Wischtücher, Spültücher und Servietten verwendet. Bei diesen Anwendungen ist es wichtig, dass z. B. verschüttete Flüssigkeiten, wie Milch, Kaffee usw., beim Aufwischen rasch und vollständig aufgesaugt und feuchte Oberflächen möglichst vollständig getrocknet werden. Ein Putztuch saugt Flüssigkeiten umso rascher auf, je schneller deren Transport auf der Faseroberfläche erfolgt, wobei Fasern mit hydrophiler Oberfläche von wässrigen Flüssigkeiten leicht und rasch benetzt werden.

2

- Um die Oberflächen von Folien oder Formkörpern zu hydrophilieren sind verschiedene Verfahren üblich. Z. B. können die Oberflächen von Kunststoffartikeln durch gasförmiges Fluor aktiviert werden. Dieses Verfahren erfordert allerdings das Arbeiten mit dem hoch-
- 5 giftigen Gas Fluor unter einem erhöhten apparativen Aufwand. Daneben werden Korona- oder Plasmabehandlungen angewandt, um die Hydrophilie der Oberfläche verschiedener Materialien wie Kunststoffen oder Metallen zu erhöhen.
- 10 Zur Verbesserung der Wasseraufnahmeeigenschaften beispielsweise von Vliesstoffen werden auch oberflächenaktive hydrophilisierende Agenzien, wie Emulgatoren, Tenside oder Netzmittel, eingesetzt. Hierdurch wird eine ausgezeichnete Anfangshydrophilie erreicht. Diese Vliesstoffe weisen aber den Nachteil auf, dass die hydro-
- 15 philen Agenzien durch Wasser oder andere wässrige Medien allmählich ausgewaschen werden. Nach mehrmaligem Wasserkontakt wird das Erzeugnis zunehmend hydrophober. Ein weiterer Nachteil der bekannten oberflächenaktiven Agenzien besteht in der starken Herabsetzung der Grenzflächenspannung von Wasser, so dass in vielen
- 20 Anwendungen, insbesondere bei Hygiene- und Windelvliesen, die Permeationsneigung und das Netzvermögen der aufgesaugten Flüssigkeit unerwünscht erhöht ist.

- Beispiele für eine Modifizierung von Oberflächeneigenschaften
- 25 hinsichtlich einer Hydrophobierung sind natürliche Oberflächen oder Oberflächen, die aus natürlichen Quellen hergestellt werden, wie beispielsweise Holz, Leder, Papier, Gips oder Beton, um sie gegen das Eindringen von Wasser zu schützen. Holz kann durch gezielte Einstellung der Wasseraufnahme vor Fäulnis bewahrt werden.
- 30 Leder für Bekleidung wird so ausgerüstet, dass Wasser von der Oberfläche abperlt, um so den Tragekomfort zu erhöhen. Des Weiteren können auch die Oberflächen von hydrophilen synthetischen Materialien hydrophobiert werden.

- 35 Die WO 98/27263 offenbart beständig hydrophile Polymerbeschichtungen für Polyester-, Polypropylen- und ähnliche Fasern. Die Beschichtung enthält bestimmte Polyoxypropylamine oder Polypropylenoxidpolymere und Ethylentherephthalateinheiten enthaltende hydrophile Polyester copolymere.

- 40 Die WO 97/00351 beschreibt dauerhaft hydrophile Polymerbeschichtungen für Polyester-, Polyethylen- oder Polypropylenfasern und -gewebe, die hydrophile Copolyester sowie Polypropylenoxidpolymere enthalten.

3

Die PCT/EP01/06719 beschreibt die Verwendung von Polymeren, die Urethan- und/oder Harnstoffgruppen sowie Ammoniumgruppen aufweisen zur Modifizierung der Oberflächeneigenschaften teilchen-, linien-, flächenförmiger oder dreidimensionaler Gebilde.

5

Die PCT/EP02/02201 beschreibt die Verwendung von Polymeren, die Urethan- und/oder Harnstoffgruppen sowie anionische Gruppen aufweisen, wobei der Gehalt an Urethan- und/oder Harnstoffgruppen mindestens 2 mol/kg Polymer beträgt, zur Modifizierung der Ober-
10 flächeneigenschaften von teilchen-, linien-, flächenförmigen oder dreidimensionalen Gebilden.

Bei den gemäß den beiden zuletzt genannten Dokumenten eingesetzten Polyurethanen und/oder Polyharnstoffen handelt es sich nicht
15 um hyperververzweigte Polymere.

Die WO 97/02304 beschreibt hochfunktionalisierte Polyurethane und ein Verfahren zu ihrer Herstellung. Als Einsatzmöglichkeit wird eine Verwendung als hochfunktionelle Vernetzer für Polyurethan-
20 lacke und -beschichtungen oder für Polyurethanschäume beschrieben.

Die US 5,936,055 beschreibt säurefunktionalisierte Polyurethanaddukte mit verzweigter Struktur. Diese eignen sich zur Herstellung
25 vernetzter wässriger Polymerlatices, die sich für Anstrichfarben eignen.

Die DE-A-199 04 444 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Dendrimeren oder hochverzweigten Polyurethanen, die sich als Pha-
30 senvermittler, Rheologiehilfsmittel, Thixotropiermittel, Nukleierungsreagenzien oder als Wirkstoff- oder Katalysatorträger eignen.

Die DE-A-100 13 187 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von
35 hochfunktionellen Polyisocyanaten, die sich als Komponente zur Polyurethanherstellung eignen, wobei die resultierenden Polyurethane z. B. zur Herstellung von Lacken, Überzügen, Klebstoffen, Dichtmassen, Gießelastomeren oder Schaumstoffen eingesetzt werden können. Eine Verwendung der hochfunktionellen Polyisocyanate per
40 se zur Modifizierung der Oberflächeneigenschaften von Substraten wird nicht beschrieben.

Die DE-A-100 30 869 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von mehrfunktionellen Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten, die sich
45 als Komponente zur Polyurethanherstellung eignen. Die resultierenden Polyurethane können zur Herstellung von Lacken, Überzügen, Klebstoffen, Dichtmassen, Gießelastomeren oder Schaumstoffen ein-

gesetzt werden. Eine Verwendung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte per se zur Modifizierung der Oberflächeneigenschaften von Substraten ist auch in diesem Dokument nicht beschrieben.

- 5 Die unveröffentlichte deutsche Patentanmeldung P 102 04 979.3 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von hochfunktionellen hochverzweigten Polyharnstoffen. Diese eignen sich beispielsweise als Haftvermittler, Thixotropiermittel oder als Komponenten zur Herstellung von Lacken, Überzügen, Klebstoffen, Dichtmassen, 10 Gießelastomeren oder Schaumstoffen.

- Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, Substrate mit gezielt modifizierten Oberflächeneigenschaften zur Verfügung zu stellen. Die modifizierten Substrate sollen dabei das gewünschte Eigenschaftsprofil bezüglich ihrer Affinität gegenüber 15 Wasser und wasserhaltigen Flüssigkeiten (hydrophile bzw. hydrophobe Ausrüstung) aufweisen. Der Erfindung liegt weiterhin die Aufgabe zu Grunde, ein Verfahren zur Erhöhung der Oberflächenhydrophilie bzw. -hydrophobie von Substraten bereitzustellen.

- 20 Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch ein Substrat, enthaltend auf seiner Oberfläche wenigstens ein hyperverzweigtes Polymer, das Urethan- und/oder Harnstoffgruppen aufweist.

- 25 Geeignete Substrate umfassen allgemein teilchen-, linien-, flächenförmige oder dreidimensionale Gebilde.

- Der Begriff „teilchenförmige Gebilde“ umfasst den Bereich der feinen Pigmente bis hin zu makroskopischen Partikeln. Dazu zählen 30 beispielsweise solche mit einer Teilchengröße von 1 nm bis 10 µm, wie 10 nm bis 1 mm, speziell 1 µm bis 0,1 mm, die vorzugsweise in einem Medium dispergierbar oder dispergiert sind. Als Beispiele lassen sich Pigmente, mineralische oder metallische Füllstoffe oder unbelebte organische Materialien nennen.

- 35 Unter „linienförmigen Gebilden“ werden insbesondere Fasern, Filamente, Garne, Fäden und dergleichen verstanden.

- „Flächenförmige Gebilde“ sind insbesondere Gewebe, Gewirke, 40 Filze, Vliese oder Vliesstoffe, wobei Letztere bevorzugt sind. Zur Herstellung eines Vliesstoffs wird ein Gefüge von Fasern (Vlies) abgelegt, das anschließend nach unterschiedlichen Verfahren zu Vliesstoffen verfestigt wird. Z. B. wird das Vlies mit einem wässrigen Bindemittel, z. B. einem Polymerlatex, behandelt 45 und anschließend, gegebenenfalls nach Entfernung von überschüssigem Bindemittel, getrocknet und gegebenenfalls gehärtet. Flächen-

5

förmige Gebilde sind auch Folien, Papier und vergleichbare zweidimensionale Gebilde.

Unter „flächenförmigen textilen Gebilden“ werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung auch Textilverbundstoffe, wie z. B. Teppiche, kaschierte und laminierte Textilien etc., verstanden.

„Dreidimensionale Gebilde“ sind allgemein Formkörper unterschiedlichster Dimensionen. Dazu zählen insbesondere Formkörper aus Holz, Papier, Metallen, Kunststoffen, keramischen Trägern, Geweben aus natürlichen oder synthetischen Fasern in Form von Fluffs, Tissues etc.

Bevorzugte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Gebildes sind linien- oder flächenförmige textile Gebilde. Andere bevorzugte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Gebildes sind Kunststofffolien oder Kunststoffformkörper.

Vorzugsweise umfassen die erfindungsgemäß eingesetzten Gebilde wenigstens ein natürliches oder synthetisches polymeres Material.

Beispiele für derartige Materialien sind:

1. Polymere von Mono- und Diolefinen, beispielsweise Polypropylen, Polyisobutylene, Polybuten-1, Poly-4-methyl-penten-1, Polyisopren oder Polybutadien sowie Polymerisate von Cycloolefinen, wie z. B. von Cyclopenten oder Norbornen; ferner Polyethylen (das gegebenenfalls vernetzt sein kann), z. B. Polyethylen hoher Dichte (HDPE), Polyethylen hoher Dichte und hoher Molmasse (HDPE-HMW), Polyethylen hoher Dichte und ultrahoher Molmasse (HDPE-UHMW), Polyethylen mittlerer Dichte (MDPE), Polyethylen niedriger Dichte (LDPE), lineares Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE), verzweigtes Polyethylen niedriger Dichte (VLDPE).

Polyolefine, d. h. Polymere von Monoolefinen, wie sie beispielhaft im vorstehenden Absatz erwähnt sind, insbesondere Polyethylen und Polypropylen, können nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden, insbesondere radikalisch oder mittels Katalysator, wobei der Katalysator gewöhnlich ein oder mehrere Metalle der Gruppe IVb, Vb, VIb oder VIII enthält. Diese Katalysatorsysteme werden gewöhnlich als Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (-Natta), TNZ (DuPont), Metallocen oder Single Site Katalysatoren (SSC) bezeichnet.

6

2. Mischungen der unter 1. genannten Polymeren, z. B. Mischungen von Polypropylen mit Polyisobutylen, Polypropylen mit Polyethylen (z. B. PP/HDPE, PP/LDPE) und Mischungen verschiedener Polyethylenarten (z. B. LDPE/HDPE).
- 5 3. Copolymere von Mono- und Diolefinen untereinander oder mit anderen Vinylmonomeren, wie z. B. Ethylen-Propylen-Copolymere, lineares Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE) und Mischungen desselben mit Polyethylen niedriger Dichte (LDPE),
- 10 Propylen-Buten-1-Copolymere, Propylen-Isobutylen-Copolymere, Ethylen-Buten-1-Copolymere, Ethylen-Hexen-Copolymere, Ethylen-Methylpenten-Copolymere, Ethylen-Hepten-Copolymere, Ethylen-Octen-Copolymere, Propylen-Butadien-Copolymere, Isobutylen-Isopren-Copolymere, Ethylen-Alkylacrylat-Copolymere,
- 15 Ethylen-Alkylmethacrylat-Copolymere, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere und deren Copolymere mit Kohlenstoffmonoxid, oder Ethylen-Acrylsäure-Copolymere und deren Salze (Ionomere), sowie Terpolymere von Ethylen mit Propylen und einem Dien, wie Hexadien, Dicyclopentadien oder Ethylidennorbornen; ferner
- 20 Mischungen solcher Copolymere untereinander und mit unter 1. genannten Polymeren, z. B. Polypropylen/Ethylen-Propylen-Copolymere, LDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, LDPE/Ethylen-Acrylsäure-Copolymere, LLDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, LLDPE/Ethylen-Acrylsäure-Copolymere und alternierend oder
- 25 statistisch aufgebaute Polyalkylen/Kohlenstoffmonoxid-Copolymere und deren Mischungen mit anderen Polymeren, wie z. B. Polyamiden.
4. Kohlenwasserstoffharze, inklusive hydrierte Modifikationen davon (z. B. Klebrigmacherharze) und Mischungen von Polyalkylenen und Stärke.
- 30 5. Polystyrol, Poly-(p-methylstyrol), Poly-(α -methylstyrol).
- 35 6. Copolymere von Styrol oder α -Methylstyrol mit Dienen oder Acrylderivaten, wie z. B. Styrol-Butadien, Styrol-Acrylnitril, Styrol-Alkylmethacrylat, Styrol-Butadien-Alkylacrylat und -methacrylat, Styrol-Maleinsäureanhydrid, Styrol-Acrylnitril-Methylacrylat; Mischungen von hoher Schlagzähigkeit aus
- 40 Styrol-Copolymeren und einem anderen Polymer, wie z. B. einem Polyacrylat, einem Dien-Polymeren oder einem Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren; sowie Block-Copolymere des Styrols, wie z. B. Styrol-Butadien-Styrol, Styrol-Isopren-Styrol, Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol oder Styrol-Ethylen/Propylen-Styrol.
- 45

7

7. Pfcropfcopolymere von Styrol oder α -Methylstyrol, wie z. B. Styrol auf Polybutadien, Styrol auf Polybutadien-Styrol- oder Polybutadien-Acrylnitril-Copolymere, Styrol und Acrylnitril (bzw. Methacrylnitril) auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Methylemethacrylat auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureanhydrid auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid oder Maleinsäureimid auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureimid auf Polybutadien, Styrol und Alkylacrylate bzw. Alkylmethacrylate auf Polybutadien, Styrol und Acrylnitril auf Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren, Styrol und Acrylnitril auf Polyalkylacrylaten oder Polyalkylmethacrylaten, Styrol und Acrylnitril auf Acrylat-Butadien-Copolymeren, sowie deren Mischungen mit den unter 6. genannten Copolymeren, wie sie z. B. als so genannte ABS-, MBS-, ASA- oder AES-Polymere bekannt sind.
8. Halogenhaltige Polymere, wie z. B. Polychloropren, Chlorkautschuk, chloriertes und bromiertes Copolymer aus Isobutylen-Isopren (Halobutylkautschuk), chloriertes oder chloresulfo- niertes Polyethylen, Copolymere von Ethylen und chloriertem Ethylen, Epichlorhydrinhomo- und -copolymere, insbesondere Polymere aus halogenhaltigen Vinylverbindungen, wie z. B. Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid; sowie deren Copolymere, wie Vinylchlorid-Vinylidenchlorid, Vinylchlorid-Vinylacetat oder Vinylidenchlorid-Vinylacetat.
9. Polymere, die sich von α,β -ungesättigten Säuren und deren Derivaten ableiten, wie Polyacrylate und Polymethacrylate, mit Butylacrylat schlagzäh modifizierte Polymethylmethacrylate, Polyacrylamide und Polyacrylnitrile.
10. Copolymere der unter 9. genannten Monomeren untereinander oder mit anderen ungesättigten Monomeren, wie z. B. Acrylnitril-Butadien-Copolymere, Acrylnitril-Alkylacrylat-Copolymere, Acrylnitril-Alkoxyalkylacrylat-Copolymere, Acrylnitril-Vinylhalogenid-Copolymere oder Acrylnitril-Alkylmethacrylat-Butadien-Terpolymere.
11. Polymere, die sich von ungesättigten Alkoholen und Aminen bzw. deren Acylderivaten oder Acetalen ableiten, wie Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, -stearat, -benzoat, -maleat, Polyvinylbutyral, Polyallylphthalat, Polyallylmelamin; sowie deren Copolymere mit in Punkt 1 genannten Olefinen.

12. Homo- und Copolymere von cyclischen Ethern, wie Polyalkylen-
glykole, Polyethylenoxid, Polypropylenoxid, oder deren Copo-
lymere mit Bisglycidylethern.
- 5 13. Polyacetale, wie Polyoxymethylen, sowie solche Polyoxymethy-
lene, die Comonomere, wie z. B. Ethylenoxid, enthalten; Poly-
acetale, die mit thermoplastischen Polyurethanen, Acrylaten
oder MBS modifiziert sind.
- 10 14. Polyphenylenoxide und -sulfide und deren Mischungen mit Sty-
rolpolymeren oder Polyamiden.
- 15 15. Polyurethane, die sich von Polyethern, Polyestern und Polybu-
tadienen mit endständigen Hydroxylgruppen einerseits und ali-
phatischen oder aromatischen Polyisocyanaten andererseits ab-
leiten, sowie deren Vorprodukte.
- 20 16. Polyamide und Copolyamide, die sich von Diaminen und Dicar-
bonsäuren und/oder von Aminocarbonsäuren oder den entspre-
chenden Lactamen ableiten, wie Polyamid 4, Polyamid 6, Poly-
amid 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, Polyamid 11, Polyamid
12, aromatische Polyamide, z. B. ausgehend von p-Phenylendia-
min und Adipinsäure; Polyamide, hergestellt aus Hexamethylen-
diamin und Iso- und/oder Terephthalsäure und gegebenenfalls
25 einem Elastomer als Modifikator, z. B. Poly-2,4,4-trimethyl-
hexamethylenterephthalamid oder Poly-m-phenylen-isophthala-
mid. Geeignet sind auch Block-Copolymere der vorstehend ge-
nannten Polyamide mit Polyolefinen, Olefin-Copolymeren, Iono-
meren oder chemisch gebundenen oder gepfropften Elastomeren;
30 oder mit Polyethern, wie z. B. mit Polyethylenglykol, Poly-
propylenglykol oder Polytetramethylenglykol. Geeignet sind
ferner mit EPDM oder ABS modifizierte Polyamide oder Copolya-
mide sowie während der Verarbeitung kondensierte Polyamide
("RIM-Polyamidsysteme").
- 35 17. Polyharnstoffe, Polyimide, Polyamidimide, Polyetherimide, Po-
lyesterimide, Polyhydantoine und Polybenzimidazole.
- 40 18. Polyester, die sich von Dicarbonsäuren und Dialkoholen und/
oder von Hydroxycarbonsäuren oder den entsprechenden Lactonen
ableiten, wie Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephtha-
lat, Poly-1,4-dimethylolcyclohexanterephthalat, Polyhydroxy-
benzoate sowie Block-Polyetherester, die sich von Polyethern
mit Hydroxylendgruppen ableiten; ferner mit Polycarbonaten
45 oder MBS modifizierte Polyester.

19. Polycarbonate und Polyestercarbonate.
20. Polysulfone, Polyethersulfone und Polyetherketone.
- 5 21. Vernetzte Polymere, die sich von Aldehyden einerseits und Phenolen, Harnstoff oder Melamin andererseits ableiten, wie Phenol-Formaldehyd-, Harnstoff-Formaldehyd- und Melamin-Formaldehydharze.
- 10 22. Trocknende und nicht-trocknende Alkydharze.
23. Ungesättigte Polyesterharze, die sich von Copolyestern gesättigter und ungesättigter Dicarbonsäuren mit mehrwertigen Alkoholen, sowie Vinylverbindungen als Vernetzungsmittel ableiten, wie auch deren halogenhaltige, schwerbrennbare Modifikationen.
- 15 24. Vernetzbare Acrylharze, die sich von substituierten Acrylsäureestern ableiten, wie z. B. von Epoxyacrylaten, Urethanacrylaten oder Polyesteracrylaten.
- 20 25. Alkydharze, Polyesterharze und Acrylatharze, die mit Melaminharzen, Harnstoffharzen, Isocyanaten, Isocyanuraten, Polyisocyanaten oder Epoxidharzen vernetzt sind.
- 25 26. Vernetzte Epoxidharze, die sich von aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder aromatischen Glycidylverbindungen ableiten, z. B. Produkte von Bisphenol-A-diglycidylethern, Bisphenol-F-diglycidylethern, die mittels üblichen Härtern, wie z. B. Anhydriden oder Aminen mit oder ohne Beschleunigern vernetzt werden.
- 30 27. Natürliche Polymere, wie Cellulose (beispielsweise Holz oder Baumwolle), Naturkautschuk, Gelatine, sowie deren polymerhomolog chemisch abgewandelte Derivate, wie Celluloseacetate, -propionate und -butyrate, bzw. die Celluloseether, wie Methylcellulose; sowie Kolophoniumharze und Derivate.
- 35 28. Geeignet sind ganz allgemein binäre und polynäre Mischungen (Polyblends) der vorgenannten Polymeren, wie z. B. PP/EPDM, Polyamid/EPDM oder ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/Acrylate, POM/thermoplastisches PUR, PC/thermoplastisches PUR, POM/Acrylat, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 und Copolymere, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS oder PBT/PET/PC.
- 40 45

10

Bevorzugt sind teilchen-, linien-, flächenförmige oder dreidimensionale Gebilde, die wenigstens ein polymeres Material umfassen, das ausgewählt ist unter Polyolefinen, Polyestern, Polyamiden, Polyacrylnitril, Polyaromaten, Styrol-Acrylnitril-Copolymeren 5 (SAN), Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymeren (ABS), Polyurethanen und Mischungen (Polyblends) der vorgenannten Polymeren.

Vorzugsweise handelt es sich bei den erfindungsgemäß eingesetzten Gebilden um Kunststofffasern insbesondere aus Polyolefinen, wie 10 z. B. Polyethylen und Polypropylen, Polyestern, Polyacrylnitril und Polyamiden, wie z. B. Polyamid 6 und Polyamid 66.

Vorzugsweise handelt es sich bei den erfindungsgemäß eingesetzten Gebilden weiterhin um flächenförmige Gebilde und insbesondere um 15 Filme oder Folien. Diese enthalten vorzugsweise ein Polymer, das ausgewählt ist unter Polyolefinen, wie Polyethylen und/oder Polypropylen, Polymeren halogenierter Monomere, wie z. B. Polyvinylchlorid und/oder Polytetrafluorethylen, Polyestern und Mischungen davon.

20

Vorzugsweise handelt es sich bei dem erfindungsgemäß eingesetzten Gebilde weiterhin um einen Formkörper. Dieser umfasst vorzugsweise wenigstens ein polymeres Material, das ausgewählt ist unter Polyolefinen, wie z. B. Polyethylen und/oder Polypropylen, Poly- 25 aromaten, wie Polystyrol, Polymeren halogenierter Monomere, wie Polyvinylchlorid und/oder Polytetrafluorethylen, Polyestern, Polyacrylnitril, Styrol-Acrylnitril-Copolymeren, Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymeren, Polyamiden, wie Polyamid 6 und/oder Polyamid 66, Polyurethanen und Mischungen davon.

30

Erfindungsgemäß wird zur Modifizierung der Oberflächeneigenschaften der Substrate wenigstens ein Polyurethan-Polymer eingesetzt. Der Begriff "Polyurethane" umfasst im Rahmen dieser Erfindung nicht nur solche Polymere, deren Wiederholungseinheiten durch 35 Urethangruppen miteinander verbunden sind, sondern ganz allgemein Polymere, die durch Umsetzung wenigstens eines Di- und/oder Polyisocyanats mit wenigstens einer Verbindung erhältlich sind, die mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe aufweist. Dazu zählen Polymere, deren Wiederholungseinheiten neben 40 Urethangruppen auch durch Harnstoff-, Allophanat-, Biuret-, Carbodiimid-, Amid-, Uretonimin-, Uretidion-, Isocyanurat- oder Oxazolidon-(Oxazolidinon-)Gruppen verbunden sind (siehe beispielsweise Kunststofftaschenbuch, Saechtling, 26. Aufl., S. 491ff, Carl-Hanser-Verlag, München 1995). Der Begriff "Polyurethane" umfasst insbesondere Polymere, die Urethan- und/oder Harnstoffgruppen aufweisen. 45

11

Bevorzugt sind Polyurethane, die ein gewichtsmittleres Molekulargewicht im Bereich von etwa 500 bis 100000, bevorzugt 1000 bis 50000, aufweisen.

- 5 Bevorzugt liegt ihr Gehalt an Urethan- und/oder Harnstoffgruppen (und, falls vorhanden, weiteren durch Umsetzung einer Isocyanatgruppe mit einer demgegenüber reaktiven Gruppe mit aktivem Wasserstoffatom erhaltenen Gruppen) in einem Bereich von 0,5 bis 10 mol/kg, besonders bevorzugt 1 bis 10 mol/kg, insbesondere 2
10 bis 8 mol/kg.

- Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfasst der Begriff "hyperverzweigte Polymere" ganz allgemein Polymere, die sich durch eine verzweigte Struktur und eine hohe Funktionalität auszeichnen. Zur
15 allgemeinen Definition hyperverzweigter Polymere wird auch auf P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718 und H. Frey et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, Nr. 14, 2499 Bezug genommen. Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäß eingesetzten hyperverzweigten Polymere neben Urethan- und/oder Harnstoffgruppen (bzw. weiteren aus der
20 Reaktion von Isocyanatgruppen hervorgehenden Gruppen) wenigstens vier weitere funktionelle Gruppen auf. Bevorzugt beträgt der Anteil an funktionellen Gruppen 4 bis 100, besonders bevorzugt 5 bis 30 und insbesondere 6 bis 20.
- 25 Zu den "hyperverzweigten Polymeren" im Sinne der Erfindung zählen auch Sternpolymere, Dendrimere (dendritische Polymere) und davon verschiedene hochmolekulare Polymere, wie z. B. Kammpolymere.

- "Sternpolymere" sind Polymere, bei denen von einem Zentrum drei
30 oder mehr Ketten ausgehen. Das Zentrum kann dabei ein einzelnes Atom oder eine Atomgruppe sein. "Dendrimere" (dendritische Polymere, Kaskadenpolymere, Arborole, isotrop verzweigte Polymere, isoverzweigte Polymere, Starburst-Polymere) sind molekular einheitliche Makromoleküle mit einem hochsymmetrischen Aufbau. Dendrimere leiten sich strukturell ab von den Sternpolymeren, wobei
35 die einzelnen Ketten jeweils ihrerseits sternförmig verzweigt sind. Sie entstehen ausgehend von kleinen Molekülen durch eine sich ständig wiederholende Reaktionsfolge, wobei immer höhere Verzweigungen resultieren, an deren Enden sich jeweils funktionelle Gruppen befinden, die wiederum Ausgangspunkt für weitere
40 Verzweigungen sind. So wächst mit jedem Reaktionsschritt die Zahl der Monomer-Endgruppen exponentiell an, wobei am Ende eine kugelförmige Baumstruktur entsteht. Ein charakteristisches Merkmal der Dendrimere ist die Anzahl der zu ihrem Aufbau durchgeführten Reaktionsstufen (Generationen). Auf Grund ihres einheitlichen Aufbaus weisen Dendrimere in der Regel eine definierte Molmasse auf.
45

12

Weiterhin geeignet sind sowohl molekular wie strukturell uneinheitliche "hyperverzweigte Polymere", die Seitenketten unterschiedlicher Länge und Verzweigung sowie eine Molmassenverteilung aufweisen.

5

Zur Synthese dieser hyperverzweigten Polymere eignen sich insbesondere so genannte AB_x -Monomere. Diese weisen zwei verschiedene funktionelle Gruppen A und B auf, die unter Bildung einer Verknüpfung miteinander reagieren können. Die funktionelle Gruppe A ist dabei nur einmal pro Molekül enthalten und die funktionelle Gruppe B zweifach oder mehrfach. Durch die Reaktion der besagten AB_x -Monomere miteinander entstehen unvernetzte Polymere mit regelmäßig angeordneten Verzweigungsstellen. Die Polymere weisen an den Kettenenden fast ausschließlich B-Gruppen auf. Nähere Einzelheiten sind beispielsweise in Journal of Molecular Science, Rev. Macromol. Chem. Phys., C37(3), 555-579 (1997) zu finden.

Erfindungsgemäß geeignete hyperverzweigte Polymere sind in der WO 97/02304, US 5,936,055, DE-A-100 13 187, DE-A-100 30 869, DE-A-199 04 444 und der deutschen Patentanmeldung P 102 04 979.3 beschrieben, worauf hier in vollem Umfang Bezug genommen wird.

Die erfindungsgemäß eingesetzten hyperverzweigten Polymere weisen vorzugsweise einen Verzweigungsgrad (Degree of Branching, DB) entsprechend einer mittleren Anzahl von dendritischen Verknüpfungen und terminalen Einheiten pro Molekül von 10 bis 100 %, bevorzugt 10 bis 90 % und insbesondere 10 bis 80 %, auf. Zur Definition des "Degree of Branching" wird auf H. Frey et al., Acta Polym. 1997, 48, 30 verwiesen.

30

Hyperverzweigte Polymere, d. h. molekular und strukturell uneinheitliche Polymere, werden bevorzugt eingesetzt. Diese sind in der Regel einfacher und somit wirtschaftlicher herstellbar als Dendrimere. Zur Erzielung einer vorteilhaften Oberflächenmodifizierung können aber selbstverständlich auch strukturell und molekular einheitliche dendrimere Polymere und Sternpolymere eingesetzt werden.

Die Synthese von erfindungsgemäß einsetzbaren hyperverzweigten Polyurethanen und Polyharnstoffen kann beispielsweise wie im Folgenden geschildert erfolgen.

Zur Synthese der hyperverzweigten Polyurethane und Polyharnstoffe werden bevorzugt AB_x -Monomere eingesetzt, die sowohl Isocyanat-Gruppen sowie Gruppen, die mit Isocyanat-Gruppen unter Bildung einer Verknüpfung reagieren können, aufweisen. Bei x handelt es sich um eine natürliche Zahl zwischen 2 und 8. Bevorzugt beträgt

13

x 2 oder 3. Entweder handelt es sich bei A um die Isocyanat-Gruppen und bei B um mit diesen reaktive Gruppen oder es kann der umgekehrte Fall vorliegen.

5. Bei den mit den Isocyanat-Gruppen reaktiven Gruppen handelt es sich bevorzugt um OH-, NH₂-, NH-, SH- oder COOH-Gruppen.

Die AB_x-Monomere sind in bekannter Art und Weise mittels verschiedener Techniken herstellbar.

10

- AB_x-Monomere können beispielsweise nach der von WO 97/02304 offenbarten Methode unter Anwendung von Schutzgruppentechniken synthetisiert werden. Beispielfhaft sei diese Technik an der Herstellung eines AB₂-Monomers aus 2,4-Toluylendiisocyanat (TDI) und Trimethylolpropan erläutert. Zunächst wird eine der Isocyanat-Gruppen des TDI in bekannter Art und Weise verkappt, beispielsweise durch Umsetzung mit einem Oxim. Die verbleibende freie NCO-Gruppe wird mit Trimethylolpropan umgesetzt, wobei eine der drei OH-Gruppen mit der Isocyanat-Gruppe reagiert. Nach Abspalten der Schutzgruppe wird ein Molekül mit einer Isocyanat-Gruppe und 2 OH-Gruppen erhalten.

- Besonders vorteilhaft können die AB_x-Moleküle nach der von DE-A 199 04 444 offenbarten Methode synthetisiert werden, bei der keine Schutzgruppen erforderlich sind. Bei dieser Methode werden Di- oder Polyisocyanate eingesetzt und mit Verbindungen, die mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktive Gruppen aufweisen, umgesetzt. Zumindest einer der Reaktionspartner weist Gruppen mit gegenüber dem anderen Reaktionspartner unterschiedlicher Reaktivität auf. Bevorzugt weisen beide Reaktionspartner Gruppen mit gegenüber dem anderen Reaktionspartner unterschiedlicher Reaktivität auf. Die Reaktionsbedingungen werden so gewählt, dass nur bestimmte reaktive Gruppen miteinander reagieren können.

- 35 Weiterhin können AB_x-Moleküle wie in der deutschen Patentanmeldung P 102 04 979.3 beschrieben hergestellt werden. Hier werden durch Verkappungsmittel geschützte Isocyanatgruppen mit Polyaminen zu Polyharnstoffen umgesetzt.

- 40 Als Di- oder Polyisocyanate kommen die nach dem Stand der Technik bekannten und nachfolgend beispielhaft genannten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen und aromatischen Di- oder Polyisocyanate in Frage. Zu nennen sind hier vorzugsweise 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, die Mischungen aus monomeren Diphenylmethandiisocyanaten und oligmeren Diphenylmethandiisocyanaten (Polymer-MDI), Tetramethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat-Trimere, Hexamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat-Tri-

14

mere, Isophorondiisocyanat-Trimer, 4,4'-Methylenbis(cyclohexyl)-diisocyanat, Xylylendiisocyanat, Tetramethylxylylendiisocyanat, Dodecyldiisocyanat, Lysinalkylester-diisocyanat, wobei Alkyl für C₁-C₁₀- steht, 1,4-Diisocyanatocyclohexan oder 4-Isocyanatomethyl-1,8-octamethylendiisocyanat.

Besonders bevorzugt zum Aufbau der Polyurethane und Polyharnstoffe sind Di- oder Polyisocyanate geeignet, die NCO-Gruppen unterschiedlicher Reaktivität aufweisen. Genannt seien hier 2,4-Toluylendiisocyanat (2,4-TDI), 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat (2,4'-MDI), Triisocyanatotoluol, Isophorondiisocyanat (IPDI), 2-Butyl-2-ethylpentamethylendiisocyanat, 2,2,4- oder 2,4,4-Trime-thyl-1,6-hexamethylen-diisocyanat, 2-Isocyanatopropylcyclohexyli-socyanat, 3(4)-Isocyanatomethyl-1-methylcyclohexyl-isocyanat, 15 1,4-Diisocyanato-4-methylpentan, 2,4'-Methylenbis(cyclohexyl)diisocyanat und 4-Methyl-cyclohexan-1,3-diisocyanat (H-TDI).

Weiterhin sind zum Aufbau der Polyurethane und Polyharnstoffe 20 Isocyanate geeignet, deren NCO-Gruppen zunächst gleich reaktiv sind, bei denen sich jedoch durch Erstaddition eines Reaktanden an einer NCO-Gruppe ein Reaktivitätsabfall bei der zweiten NCO-Gruppe induzieren lässt. Beispiele dafür sind Isocyanate, deren NCO-Gruppen über ein delokalisiertes π -Elektronensystem gekoppelt 25 sind, z. B. 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, Diphenyldiisocyanat, Tolidindiisocyanat oder 2,6-Toluylendiisocyanat.

Weiterhin können beispielsweise Oligo- oder Polyisocyanate ver- 30 wendet werden, die sich aus den oben genannten Di- oder Polyisocyanaten oder deren Mischungen durch Verknüpfung mittels Urethan-, Allophanat-, Harnstoff-, Biuret-, Uretidion-, Amid-, Isocyanurat-, Carbodiimid-, Uretonimin-, Oxadiazintrion- oder Imi-nooxadiazindion-Strukturen herstellen lassen.

35 Als Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanaten reaktiven Gruppen werden vorzugsweise di-, tri- oder tetrafunktionelle Verbindungen eingesetzt, deren funktionelle Gruppen gegenüber NCO-Gruppen eine unterschiedliche Reaktivität aufweisen.

40 Bevorzugt zur Herstellung von Polyurethanen und Polyharnstoff-Polyurethanen sind Verbindungen mit mindestens einer primären und mindestens einer sekundären Hydroxylgruppe, mindestens einer Hydroxylgruppe und mindestens einer Mercaptogruppe, besonders be- 45 vorzugt mit mindestens einer Hydroxylgruppe und mindestens einer Aminogruppe im Molekül, insbesondere Aminoalkohole, Aminodiole und Aminotriole, da die Reaktivität der Aminogruppe gegenüber der

15

Hydroxylgruppe bei der Umsetzung mit Isocyanat deutlich höher ist.

Beispiele für die genannten Verbindungen mit mindestens zwei mit
5 Isocyanaten reaktiven Gruppen sind Propylenglykol, Glycerin, Mercaptoethanol, Ethanolamin, N-Methylethanolamin, Diethanolamin, Ethanolpropanolamin, Dipropanolamin, Diisopropanolamin, 2-Amino-1,3-propandiol, 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol oder Tris(hydroxymethyl)-aminomethan. Weiterhin sind auch Mischungen
10 der genannten Verbindungen einsetzbar.

Für die Herstellung von Polyharnstoffen werden vorzugsweise Isocyanat-reaktive Produkte eingesetzt, die mindestens zwei Aminogruppen im Molekül aufweisen.

15

Dies sind zum Beispiel Ethylendiamin, N-Alkylethylendiamin, Propylendiamin, N-Alkylpropylendiamin, Hexamethylendiamin, N-Alkylhexamethylendiamin, Diaminodicyclohexylmethan, Phenylendiamin, Isophorondiamin, Amin-terminierte Polyoxyalkylenpolyole (so genannte Jeffamine), Bis(aminoethyl)amin, Bis(aminopropyl)amin,
20 Bis(aminohexyl)amin, Tris(aminoethyl)amin, Tris(aminopropyl)amin, Tris(aminohexyl)amin, Trisaminohexan, 4-Aminomethyl-1,8-octamethylendiamin, N'-(3-Aminopropyl)-N,N-dimethyl-1,3-propandiamin, Trisaminononan oder Melamin. Weiterhin sind auch Mischungen der
25 genannten Verbindungen einsetzbar.

Die Herstellung eines AB_x -Moleküls zur Herstellung eines Polyurethans aus einem Diisocyanat und einem Aminodiol sei hier beispielhaft erläutert. Hierbei wird zunächst ein Mol eines Diisocyanats mit einem Mol eines Aminodiols bei niedrigen Temperaturen, vorzugsweise im Bereich zwischen -10 bis 30 °C, umgesetzt. In diesem Temperaturbereich erfolgt eine praktisch vollständige Unterdrückung der Urethanbildungsreaktion und die NCO-Gruppen des Isocyanats reagieren ausschließlich mit der Aminogruppe des Aminodiols. Das gebildete AB_x -Molekül, hier ein AB_2 -Typ, weist eine
30 freie NCO-Gruppe sowie zwei freie OH-Gruppen auf und kann zur Synthese eines hyperverzweigten Polyurethans eingesetzt werden.

Durch Erwärmung und/oder Katalysatorzugabe kann dieses AB_2 -Molekül
40 intermolekular zu einem hyperverzweigten Polyurethan reagieren. Die Synthese des hyperverzweigten Polyurethans kann vorteilhaft ohne vorherige Isolierung des AB_2 -Moleküls in einem weiteren Reaktionsschritt bei erhöhter Temperatur erfolgen, vorzugsweise im Bereich zwischen 30 und 80 °C. Bei Verwendung des geschilderten
45 AB_2 -Moleküls mit zwei OH-Gruppen und einer NCO-Gruppe entsteht ein hyperverzweigtes Polymer, welches pro Molekül eine freie NCO-Gruppe sowie - je nach Polymerisationsgrad - eine mehr oder weni-

16

ger große Zahl von OH-Gruppen aufweist. Die Reaktion kann bis zu hohen Umsätzen durchgeführt werden, wodurch sehr hochmolekulare Strukturen erhalten werden. Sie kann aber auch beispielsweise durch Zugabe geeigneter monofunktioneller Verbindungen oder durch
5 Zugabe einer der Ausgangsverbindungen zur Herstellung des AB₂-Moleküls beim Erreichen des gewünschten Molekulargewichts abgebrochen werden. Je nach der zum Abbruch verwendeten Ausgangsverbindung entstehen entweder vollständig NCO-terminierte oder vollständig OH-terminierte Moleküle.

10

Alternativ kann beispielsweise auch ein AB₂-Molekül aus 1 Mol Glycerin und 2 Mol 2,4-TDI hergestellt werden. Bei tiefer Temperatur reagieren vorzugsweise die primären Alkoholgruppen sowie die Isocyanat-Gruppe in 4-Stellung, und es wird ein Addukt gebildet,
15 welches eine OH-Gruppe und zwei Isocyanat-Gruppen aufweist, und das wie geschildert bei höheren Temperaturen zu einem hyperververzweigten Polyurethan umgesetzt werden kann. Es entsteht zunächst ein hyperververzweigtes Polymer, welches eine freie OH-Gruppe sowie - je nach Polymerisationsgrad - eine mehr oder weniger große Zahl
20 von NCO-Gruppen aufweist.

Die Herstellung der hyperververzweigten Polyurethane und Polyharnstoffe kann prinzipiell ohne Lösungsmittel, bevorzugt aber in Lösung erfolgen. Als Lösungsmittel prinzipiell geeignet sind alle
25 bei der Umsetzungstemperatur flüssigen und gegenüber den Monomeren und Polymeren inerten Verbindungen.

Andere Produkte sind durch weitere Synthesevarianten zugänglich. Beispielfhaft seien an dieser Stelle genannt:

30

AB₃-Moleküle lassen sich beispielsweise durch Reaktion von Diisocyanaten mit Verbindungen mit mindestens 4 gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen erhalten. Beispielfhaft sei die Umsetzung von Toluylendiisocyanat mit Tris(hydroxymethyl)-aminomethan genannt.

35

Zum Abbruch der Polymerisation können auch polyfunktionelle Verbindungen eingesetzt werden, die mit den jeweiligen A-Gruppen reagieren können. Auf diese Art und Weise können mehrere kleine hyperververzweigte Moleküle zu einem großen hyperververzweigten Molekül
40 verknüpft werden.

Hyperververzweigte Polyurethane und Polyharnstoffe mit kettenverlängerten Ästen lassen sich beispielsweise erhalten, indem zur Polymerisationsreaktion neben den AB_x-Molekülen zusätzlich im molaren
45 Verhältnis 1:1 ein Diisocyanat und eine Verbindung, die zwei mit Isocyanatgruppen reaktive Gruppen aufweist, eingesetzt werden. Diese zusätzlichen AA- bzw. BB-Verbindungen können auch noch über

17

weitere funktionelle Gruppen verfügen, die bei den Reaktionsbedingungen aber nicht reaktiv gegenüber den A- oder B-Gruppen sein dürfen. Auf diese Art und Weise können weitere Funktionalitäten in das hypervverzweigte Polymer eingebracht werden.

5

Weitere geeignete Syntheseverfahren für hypervverzweigte Polymere finden sich in der DE-A-100 13 187 und DE-A-100 30 869.

Die zuvor beschriebenen Urethan- und/oder Harnstoffgruppen aufweisenden hypervverzweigten Polymere können im Allgemeinen bereits als solche zur Modifizierung der Oberflächeneigenschaften von Substraten eingesetzt werden. Dabei richten sich ihre oberflächenmodifizierenden Eigenschaften nach den mit der Synthese eingeführten funktionellen Gruppen.

15

Bevorzugt werden die zuvor beschriebenen hypervverzweigten Polymere vor ihrem Einsatz zur Modifizierung von Substratoberflächen noch einer polymeranalogen Umsetzung unterzogen. So können die Polymereigenschaften in Abhängigkeit von Art und Menge der zur polymeranalogen Umsetzung eingesetzten Verbindungen gezielt für die jeweilige Anwendung angepasst werden. Bevorzugt sind daher Substrate, wie zuvor beschrieben, wobei das hypervverzweigte Polymer auf der Substratoberfläche erhältlich ist durch polymeranaloge Umsetzung eines hypervverzweigten Polymers, das Urethan- und/oder Harnstoffgruppen und/oder weitere funktionelle Gruppen trägt, die zu einer Kondensations- oder Additionsreaktion befähigt sind, mit wenigstens einer Verbindung, die ausgewählt ist unter

30 a) Verbindungen, die wenigstens eine zu den zur Kondensations- oder Additionsreaktion befähigten Gruppen des hypervverzweigten Polymers komplementäre funktionelle Gruppe und zusätzlich wenigstens eine hydrophile Gruppe tragen,

35 b) Verbindungen, die wenigstens eine zu den zur Kondensations- oder Additionsreaktion befähigten Gruppen des hypervverzweigten Polymers komplementäre funktionelle Gruppe und zusätzlich wenigstens eine hydrophobe Gruppe tragen,

40 und Mischungen davon.

Als "komplementäre funktionelle Gruppen" wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Paar von funktionellen Gruppen verstanden, die in einer Kondensations- oder Additionsreaktion miteinander reagieren können. "Komplementäre Verbindungen" sind Paare von

45

18

Verbindungen, die zueinander komplementäre funktionelle Gruppen aufweisen.

Bevorzugte komplementäre funktionelle Gruppen der hyperverzweigten Polymere und der Komponenten a) und b) sind ausgewählt unter den komplementären funktionellen Gruppen der nachfolgenden Übersicht.

10	hyperverzweigtes Polymer	Komponenten a, b
15	-NCO -NH-C(=O)-O- -NH-C(=O)-NR- -OH, -NHR, -SH	-OH, -NHR, -SH, COOH -NCO, -NHR -NCO -NCO, -COOR', -C(=O)-O-C(=O)-, Epoxid -NH-C(=O)-O-, -O-C(=O)-CR=CRR'

20

R und R' sind vorzugsweise unabhängig ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, besonders bevorzugt C₁-C₂₀-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, tert.-Butyl, den isomeren Pentylen, Hexylen, Heptylen, Octylen etc., Cycloalkyl, besonders bevorzugt C₅-C₈-Cycloalkyl, wie Cyclopentyl und Cyclohexyl, Aryl, besonders bevorzugt Phenyl, Hetaryl etc.

25

Bevorzugte komplementäre Verbindungen sind z. B. einerseits Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen, die z. B. ausgewählt sind unter Verbindungen mit Alkohol-, primären und sekundären Amin- und Thiolgruppen und andererseits Verbindungen mit demgegenüber reaktiven Gruppen, vorzugsweise Isocyanatgruppen. Dabei ist es in der Regel unkritisch, welche funktionelle Gruppe die Polymerkomponente und welche die Verbindung a) und/oder b) trägt.

30

35

Geeignete hydrophile Gruppen der Verbindungen a) sind ausgewählt unter ionogenen, ionischen und nicht-ionischen hydrophilen Gruppen. Bei den ionogenen bzw. ionischen Gruppen handelt es sich vorzugsweise um Carbonsäuregruppen und/oder Sulfonsäuregruppen und/oder stickstoffhaltige Gruppen (Amine) bzw. Carboxylatgruppen und/oder Sulfonatgruppen und/oder quaternisierte oder protonierte Gruppen. Verbindungen a), die Säuregruppen enthalten, können durch teilweise oder vollständige Neutralisation in die entsprechenden Salze überführt werden. Geeignete Basen für die Neutralisation sind beispielsweise Alkalimetallbasen, wie Natronlauge, Kalilauge, Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat oder Kaliumhydrogencarbonat und Erdalkalimetallbasen, wie

40

45

19

Calciumhydroxid, Calciumoxid, Magnesiumhydroxid oder Magnesiumcarbonat sowie Ammoniak und Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin etc. Aus Verbindungen a) mit Aminstickstoffatomen lassen sich geladene kationische Gruppen entweder durch Protonierung, z. B. mit Carbonsäuren, wie Essigsäure, oder durch Quaternisierung, z. B. mit Alkylierungsmitteln, wie C₁-C₄-Alkylhalogeniden oder -sulfaten, erzeugen. Beispiele solcher Alkylierungsmittel sind Ethylchlorid, Ethylbromid, Dimethylsulfat und Diethylsulfat.

10

Durch polymeranaloge Umsetzung erhältliche hypervverzweigte Polymere mit ionischen hydrophilen Gruppen sind in der Regel wasserlöslich oder wasserdispergierbar.

15 Vorzugsweise werden als Komponente a) Hydroxycarbonsäuren, wie Hydroxyessigsäure (Glykolsäure), Hydroxypropionsäure (Milchsäure), Hydroxybernsteinsäure (Äpfelsäure), Hydroxypivalinsäure, 4-Hydroxybenzoesäure, 12-Hydroxydodecansäure, Dimethylolpropionsäure etc. eingesetzt.

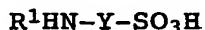
20

Des Weiteren bevorzugt werden als Komponente a) Hydroxysulfonsäuren, wie Hydroxymethansulfonsäure oder 2-Hydroxyethansulfonsäure, eingesetzt.

25 Des Weiteren bevorzugt werden als Komponente a) Mercaptocarbonsäuren, wie Mercaptoessigsäure, eingesetzt.

Des Weiteren bevorzugt werden als Komponente a) Aminosulfonsäuren der Formel:

30



eingesetzt, worin

35 Y für o-, m- oder p-Phenylen oder geradkettiges oder verzweigtes C₂-C₆-Alkylen steht, das gegebenenfalls durch 1, 2 oder 3 Hydroxygruppen substituiert ist, und

R¹ für ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₁₂-Alkylgruppe (vorzugsweise C₁-C₁₀- und insbesondere C₁-C₆-Alkylgruppe) oder eine C₅-C₆-Cycloalkylgruppe steht, wobei die Alkylgruppe oder die Cycloalkylgruppe gegebenenfalls durch 1, 2 oder 3 Hydroxygruppen, Carboxylgruppen oder Sulfonsäuregruppen substituiert sein kann.

45

20

Bevorzugt handelt es sich bei den Aminosulfonsäuren der obigen Formel um Taurin, N-(1,1-Dimethyl-2-hydroxyethyl)-3-amino-2-hydroxypropansulfonsäure oder 2-Aminoethylaminoethansulfonsäure.

5 Des Weiteren bevorzugt werden als Komponente a) α -, β - oder γ -Aminosäuren, beispielsweise Glycin, Alanin, Valin, Leucin, Isoleucin, Phenylalanin, Thyrosin, Prolin, Hydroxyprolin, Serin, Threonin, Methionin, Cystein, Tryptophan, β -Alanin, Asparaginsäure oder Glutaminsäure, eingesetzt.

10

Des Weiteren bevorzugt werden als Komponente a) Polyetherole eingesetzt. Geeignete Polyetherole sind lineare oder verzweigte endständige Hydroxylgruppen aufweisende Substanzen, die Etherbindungen enthalten und ein Molekulargewicht im Bereich von z. B. etwa
15 300 bis 10000 aufweisen. Dazu zählen beispielsweise Polyalkylen-glykole, z. B. Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, Polytetrahydrofurane, Copolymerisate aus Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid, die die Alkylenoxideinheiten statistisch verteilt oder in Form von Blöcken einpolymerisiert enthalten. Geeignet sind auch α,ω -Diaminopolyether, die durch Aminierung von
20 Polyetherolen mit Ammoniak herstellbar sind. Derartige Verbindungen sind kommerziell unter der Bezeichnung Jeffamine® erhältlich.

Des Weiteren bevorzugt ist die Komponente a) ausgewählt unter
25 Diaminen, Polyaminen und Mischungen davon.

Geeignete Amine a) sind geradkettige und verzweigte, aliphatische und cycloaliphatische Amine mit im Allgemeinen etwa 2 bis 30, bevorzugt etwa 2 bis 20 Kohlenstoffatomen. Dazu zählen z. B. Ethylendiamin, 1,2-Diaminopropan, 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, 1,5-Diaminopentan, 1,6-Diaminohexan, 1,7-Diaminoheptan, 1,8-Diaminooctan, 1,9-Diaminononan, 1,10-Diaminodecan, 1,11-Diaminoundecan, 1,12-Diaminododecan, Diethylentriamin, Triethylentetraamin, 4-Azaheptamethylendiamin, N,N'-Bis(3-aminopropyl)-butan-1,4-diamin, und Mischungen davon. Geeignete Polyamine a) weisen im Allgemeinen ein zahlenmittleres Molekulargewicht von etwa 400 bis 10000, bevorzugt etwa 500 bis 8000 auf. Dazu zählen z. B. Polyamide mit endständigen, primären oder sekundären Aminogruppen, Polyalkylenimine, bevorzugt Polyethylenimine und durch Hydrolyse von Poly-N-vinylamiden, wie z. B. Poly-N-vinylacetamid, erhaltene Vinylamine.
40

Des Weiteren bevorzugt ist die Komponente a) ausgewählt unter Polyolen. Dazu zählen z. B. Diole mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 10 C-Atomen, wie 1,2-Ethandiol, 1,3-Propan-diol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,5-Pentandiol, 1,10-Decandiol, 2-Methyl-1,3-propandiol, 2-Methyl-2-butyl-1,3-

21

propandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 2,2-Dimethyl-1,4-butan-
diol, 2-Ethyl-2-butyl-1,3-propandiol, Hydroxypivalinsäureneopen-
tylglykolester, Diethylenglykol und Triethylenglykol. Geeignete
Triole und höherwertige Polyole sind Verbindungen mit 3 bis 25,
5 bevorzugt 3 bis 18, insbesondere bevorzugt 3 bis 6 C-Atomen. Bei-
spiele für brauchbare Triole sind Glycerin oder Trimethylolpro-
pan. Als höherwertige Polyole lassen sich beispielsweise Ery-
thrit, Pentaerythrit und Sorbit einsetzen.

- 10 Des Weiteren bevorzugt werden als Komponente a) Aminoalkohole
eingesetzt. Diese weisen vorzugsweise 2 bis 16, besonders bevor-
zugt 3 bis 12 Kohlenstoffatome auf, wie z. B. Monoethanolamin,
Methylisopropanolamin, Ethylisopropanolamin, Methylethanolamin,
3-Aminopropanol, 1-Ethylaminobutan-2-ol, Diethanolamin, Dipropa-
15 nolamin, Dibutanolamin, Tris(hydroxymethyl)-aminomethan, Tris(hy-
droxyethyl)-aminomethan, 4-Methyl-4-aminopentan-2-ol und N-(2-Hy-
droxyethyl)-anilin und Mischungen davon.

- Geeignete hydrophobe Gruppen der Verbindungen b) sind ausgewählt
20 unter gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffresten mit
8 bis 40, bevorzugt 9 bis 35, insbesondere 10 bis 30 Kohlenstoff-
atomen. Bevorzugt handelt es sich um Alkyl-, Alkenyl-, Cycloal-
kyl- oder Arylreste. Die Cycloalkyl- oder Arylreste können 1, 2
oder 3 Substituenten, vorzugsweise Alkyl- oder Alkenylsubstituen-
25 ten, aufweisen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden mit
"Alkenylresten" Reste bezeichnet, die eine, zwei oder mehrere
Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen aufweisen.

- Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfasst der Ausdruck
30 C₈-C₄₀-Alkyl geradkettige und verzweigte Alkylgruppen. Vorzugs-
weise handelt es sich dabei um geradkettige und verzweigte
C₉-C₃₅-Alkyl-, besonders bevorzugt um C₁₀-C₃₀- und speziell
C₁₂-C₂₆-Alkylgruppen. Bevorzugt handelt es sich dabei um überwie-
gend lineare Alkylreste, wie sie auch in natürlichen oder synthe-
35 tischen Fettsäuren und Fettalkoholen sowie Oxoalkoholen vorkom-
men. Dazu zählen insbesondere n-Octyl, Ethylhexyl, 1,1,3,3-Tetra-
methylbutyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl,
Myristyl, Pentadecyl, Palmityl (=Cetyl), Heptadecyl, Octadecyl,
Nonadecyl, Arrachinyl, Behenyl, Lignocerenyl, Cerotinyl, Melissi-
40 nyl etc.

- C₈-C₄₀-Alkenyl steht vorzugsweise für geradkettige und verzweigte
Alkenylgruppen, die einfach, zweifach oder mehrfach ungesättigt
sein können. Bevorzugt handelt es sich um C₉-C₃₅-, insbesondere um
45 C₁₀-C₃₀- und speziell um C₁₂-C₂₆-Alkenylgruppen. Dazu zählen insbe-
sondere Octenyl, Nonenyl, Decenyl, Undecenyl, Dodecenyl, Tridece-
nyl, Tetradecenyl, Pentadecenyl, Hexadecenyl, Heptadecenyl, Octa-

decenyl, Nonadecenyl, Linolylyl, Linolenylyl, Eleostearyl etc. und insbesondere Oleyl (9-Octadecenyl).

Die Verbindung der Formel b) steht dann bevorzugt für Alkylamine, wie 1-Octylamin, 1-Nonylamin, 1-Decylamin, 1-Undecylamin, 1-Undec-10-enylamin, 1-Tridecylamin, 1-Tetradecylamin, 1-Pentadecylamin, 1-Hexadecylamin, 1-Heptadecylamin, 1-Octadecylamin, 1-Octadeca-9,12-dienylamin, 1-Nonadecylamin, 1-Eicosylamin, 1-Eicos-9-enylamin, 1-Heneicosylamin, 1-Docosylamin und insbesondere für Oleylamin und 1-Hexadecylamin (Cetylamin) oder für aus natürlich vorkommenden Fettsäuren hergestellte Amingemische, wie z. B. Talgfettamine, die überwiegend gesättigte und ungesättigte C₁₄-, C₁₆-C₁₈-Alkylamine enthalten oder Kokosamine, die gesättigte, einfach und zweifach ungesättigte C₈-C₂₂-, vorzugsweise C₁₂-C₁₄-Alkylamine enthalten.

Des Weiteren bevorzugt ist die Verbindung b) ausgewählt unter einwertigen Alkoholen, die einen der zuvor genannten hydrophoben Reste aufweisen. Solche Alkohole und Alkoholgemische b) sind z. B. erhältlich durch Hydrierung von Fettsäuren aus natürlichen Fetten und Ölen oder von synthetischen Fettsäuren, z. B. aus der katalytischen Oxidation von Paraffinen. Geeignete Alkohole und Alkoholgemische b) sind weiterhin erhältlich durch Hydroformylierung von Olefinen mit gleichzeitiger Hydrierung der Aldehyde, wobei im Allgemeinen Gemische aus geradkettigen und verzweigten primären Alkoholen (Oxo-Alkohole) resultieren. Geeignete Alkohole und Alkoholgemische b) sind weiterhin erhältlich durch partielle Oxidation von n-Paraffinen nach bekannten Verfahren, wobei überwiegend lineare sekundäre Alkohole erhalten werden. Geeignet sind weiterhin die durch aluminiumorganische Synthese erhältlichen, im Wesentlichen primären, geradkettigen und geradzahligen Ziegler-Alkohole.

Geeignete einwertige Alkohole b) sind z. B. Octanol, Nonanol, Decanol, Undecanol, Dodecanol, Tridecanol, Tetradecanol, Pentadecanol, Hexadecanol, Heptadecanol, Octadecanol, etc. und Mischungen davon.

Geeignete Monoisocyanate b) sind z. B. C₈-C₄₀-Alkylisocyanate, die aus den zuvor genannten Aminen und Amingemischen durch Phosgenierung oder aus natürlichen oder synthetischen Fettsäuren und Fettsäuregemischen durch Hofmann-, Curtius- oder Lossen-Abbau erhältlich sind.

Die zuvor genannten Verbindungen a) und b) können jeweils einzeln, als Mischungen aus ausschließlich hydrophilen Verbindungen a) oder aus ausschließlich hydrophoben Verbindungen b) sowie als

23

Mischungen von hydrophilen Verbindungen a) mit hydrophoben Verbindungen b) eingesetzt werden. Durch polymeranaloge Umsetzung von Urethan- und/oder Harnstoffgruppen tragenden hyperverzweigten Polymeren mit einzelnen Verbindungen a) oder b) oder mit Gemischen davon lassen sich die oberflächenmodifizierenden Eigenschaften der hyperverzweigten Polymere in einem weiten Bereich variieren. Dadurch lassen sich den mit diesen Polymeren modifizierten Substraten Oberflächeneigenschaften verleihen, die von einer starken Affinität gegenüber Wasser und wässrigen Flüssigkeiten (Hydrophilie) bis zu einer sehr geringen Affinität gegenüber Wasser und wässrigen Flüssigkeiten (Hydrophobie) reichen.

Im Folgenden werden einige weitere Ausführungsformen für polymeranaloge Umsetzungen aufgezeigt:

15 Durch Umsetzung mit Acrylatgruppen enthaltenden Verbindungen, wie beispielsweise Acrylatgruppen enthaltenden Alkoholen, wie 2-Hydroxyethylacrylat oder 2-Hydroxyethylmethacrylat, lassen sich hyperverzweigte Polyurethane erhalten, die polymerisierbare olefinische Gruppen aufweisen und die zur Herstellung von strahlungsvernetzenden, insbesondere von UV-vernetzenden Polymeren, eingesetzt werden können. Durch Umsetzung mit entsprechend substituierten Alkoholen lassen sich auch Epoxid- oder Vinylethergruppen einbringen, die für kationisch vernetzende Polymere genutzt werden können.

Oxidativ trocknende hyperverzweigte Polyurethane oder Polyharnstoffe können erhalten werden, indem man NCO- oder Urethangruppen enthaltende Polymere mit einfach oder mehrfach ungesättigten Fettsäureestern, die mindestens eine OH-Gruppe aufweisen, oder mit einfach oder mehrfach ungesättigten Fettalkoholen oder Fettaminen, insbesondere mit 3 bis 40 Kohlenstoffatomen, umgesetzt. Beispielsweise können OH-Gruppen enthaltende Ester der Linolsäure, Linolensäure oder Eleostearinsäure mit NCO-Gruppen umgesetzt werden. Weiterhin können NCO- oder Urethangruppen aber auch direkt mit Vinyl- oder Allyl-Gruppen enthaltenden Alkoholen oder Aminen umgesetzt werden.

Zur Herstellung von hyperverzweigten Polyurethanen oder Polyharnstoffen, die verschiedenartige Funktionalitäten aufweisen, kann man beispielsweise 2 Mol 2,4-TDI mit einer Mischung aus 1 Mol Trimethylolpropan und 1 Mol Dimethylolpropionsäure reagieren lassen. Hierbei wird ein Produkt erhalten, das sowohl über Carbonsäuregruppen als auch über OH-Gruppen verfügt.

Weiterhin können solche Produkte auch dadurch erhalten werden, dass man mit einem AB_x -Molekül polymerisiert, die Polymerisation bei dem gewünschten Umsetzungsgrad abbricht und anschließend nur einen Teil der ursprünglich vorhandenen funktionellen Gruppen, 5 beispielsweise nur einen Teil der OH- oder der NCO-Gruppen, umsetzt. Beispielsweise kann man so bei einem NCO-terminierten Polymer aus 2,4-TDI und Glycerin einen Teil der NCO-Gruppen mit Ethanolamin und die übrigen NCO-Gruppen mit Mercaptoessigsäure umsetzen.

10

Weiterhin kann man ein OH-terminiertes Polymerisat aus Isophorondiisocyanat und Diethanolamin nachträglich hydrophobieren, indem man zum Beispiel einen Teil der OH-Gruppen mit Dodecylisocyanat oder mit Dodecansäure umsetzt. Die Umfunktionalisierung eines hyperverzweigten Polyurethans oder die Anpassung der Polymereigenschaften an das Anwendungsproblem kann vorteilhaft unmittelbar im Anschluss an die Polymerisationsreaktion erfolgen, ohne dass das NCO-terminierte Polyurethan vorher isoliert wird. Die Funktionalisierung kann aber auch in einer separaten Reaktion erfolgen.

20

Die erfindungsgemäß eingesetzten hyperverzweigten Polymere können in Mischungen oder in Kombination mit weiteren oberflächenaktiven Substanzen eingesetzt werden. Dazu zählen übliche anionische, nicht-ionische oder kationische Tenside bzw. Netzmittel. Die erfindungsgemäß eingesetzten hyperverzweigten Polymere können gewünschtenfalls auch in Kombination mit weiteren Polymeren eingesetzt werden, wie sie zur Modifizierung der Oberflächeneigenschaften von Substraten üblich sind. Durch eine solche Kombination ist es im Einzelfall möglich, eine Verstärkung der oberflächenmodifizierenden Wirkung zu erzielen. 25 30

Die erfindungsgemäß eingesetzten hyperverzweigten Polyurethane mit Urethan- und/oder Harnstoffgruppen eignen sich in vorteilhafter Weise zur Modifizierung der Oberflächeneigenschaften von Substraten. Diese können im Allgemeinen in Form von teilchen-, 35 li-nien-, flächenförmigen oder dreidimensionalen Gebilden vorliegen. Der Begriff "Modifizierung der Oberflächeneigenschaften" wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung weit verstanden. Dazu zählt vor allem die Veränderung der Affinität der Oberfläche gegenüber Wasser und wasserhaltigen Flüssigkeiten im Vergleich zu einer unmodifizierten Oberfläche. Die erfindungsgemäß eingesetzten hyperverzweigten Polymere umfassen einerseits Polymere, die die Affinität einer damit behandelten Oberfläche gegenüber Wasser verbessern (hydrophilieren) und andererseits solche, die die Affinität 40 einer damit behandelten Oberfläche gegenüber Wasser verringern (hydrophobieren). Ein geeignetes Maß zur Beurteilung der Hydrophilie/Hydrophobie der Oberfläche eines Substrats ist die Messung

25

des Randwinkels von Wasser an der jeweiligen Oberfläche (siehe z. B. Römpf, Chemielexikon, 9. Aufl., S. 372 "Benetzung", Georg-Thieme-Verlag (1995)). Erfindungsgemäß wird unter einer "hydrophoben Oberfläche" eine Oberfläche verstanden, deren Kontaktwinkel von Wasser $> 90^\circ$ ist. Unter einer "hydrophilen Oberfläche" wird eine Oberfläche verstanden, deren Kontaktwinkel von Wasser $\leq 90^\circ$ ist. Hydrophilisierende hyperverzweigte Polymere bewirken bei mit ihnen behandelten Oberflächen eine Abnahme des Randwinkels gegenüber der unmodifizierten Oberfläche. Vorzugsweise bewirkt ein hydrophilisierend wirkendes hyperverzweigtes Polymer eine Abnahme des Randwinkels um mindestens 10° , bevorzugt um mindestens 30° , gegenüber der unmodifizierten Oberfläche. Hydrophobisierend wirkende hyperverzweigte Polymere bewirken bei mit ihnen behandelten Oberflächen eine Zunahme des Randwinkels gegenüber der unmodifizierten Oberfläche. Vorzugsweise bewirken hydrophobisierend wirkende hyperverzweigte Polymere eine Zunahme des Randwinkels um mindestens 10° , besonders bevorzugt um mindestens 30° , gegenüber der unmodifizierten Oberfläche.

Vorteilhafterweise zeigen die erfindungsgemäßen Substrate, die auf ihrer Oberfläche ein hydrophilisierend wirkendes hyperverzweigtes Polymer tragen, eine im Allgemeinen wesentlich geringere Abnahme der Grenzflächenspannung von Wasser, als beim Einsatz handelsüblicher Tenside. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die eingesetzten Polymere, anders als handelsübliche Polymere, kaum von der Oberfläche abgelöst werden und die Oberflächenspannung senken können. Somit werden unerwünschte Migrationsneigungen in der Regel nicht beobachtet. Die erfindungsgemäß eingesetzten hyperverzweigten Polymere verbleiben auch beim Spülen mit Wasser und wässrigen Flüssigkeiten auf den behandelten Oberflächen und ermöglichen somit eine langanhaltende hydrophile Modifizierung. Die Abnahme der Grenzflächenspannung gegenüber Wasser bei mit hydrophilisierenden hyperverzweigten Polymeren modifizierten Oberflächen beträgt im Allgemeinen höchstens 30 %, besonders bevorzugt höchstens 20 % und insbesondere höchstens 10 % gegenüber der unmodifizierten Oberfläche.

Die mit hydrophilisierenden hyperverzweigten Polymeren modifizierten erfindungsgemäßen Substrate weisen in der Regel eine schnellere und/oder vermehrte Flüssigkeitsaufnahme und/oder eine verbesserte Flüssigkeitsretention, im Allgemeinen auch unter Druck auf.

Die erfindungsgemäßen hydrophil modifizierten Substrate eignen sich im Allgemeinen vorteilhaft für alle Einsatzbereiche, bei denen Wasser oder wässrige Flüssigkeiten mit in unmodifiziertem Zustand im Wesentlichen hydrophoben Materialien in Kontakt kommen.

Dazu zählt insbesondere das rasche Aufsaugen und/oder der rasche Transport von Wasser in an sich hydrophobe Materialien. Die erfindungsgemäßen Gebilde sind weiterhin im Allgemeinen dort vorteilhaft einsetzbar, wo durch Modifizierung von Oberflächen im Sinne einer Hydrophilierung verbesserte Hafteigenschaften, verbesserte antistatische Eigenschaften, verbesserte Antibeschlageigenschaften, ein verbesserter Griff und/oder ein verbesserter Tragekomfort erreicht werden kann.

- 10 Die erfindungsgemäßen hydrophil modifizierten Substrate eignen sich vorteilhaft in oder als Synthefasern, Geweben, Gewirken, Vliesstoffen, Filzen, Textilverbundstoffen, wie z. B. Teppichen, kaschierten und laminierten Textilien etc. Sie eignen sich weiterhin in vorteilhafter Weise für den Einsatz in Windeln, Hygieneeinlagen, Putz- und Wischtüchern, Spültüchern, Servietten, Landwirtschafts- und/oder Geotextilien sowie für Filteranwendungen.

- Die erfindungsgemäß eingesetzten hydrophilen, hypervverzweigten Polymere sind als Hydrophilierungsmittel für die oben genannten Materialien, insbesondere für Synthefasern, beispielsweise solche aus Polyethylen, Polypropylen, Polyestern, Polyacrylnitril und Polyamiden geeignet. Außerdem eignen sich die Polymere zur Verbesserung der Bedruckbarkeit und Klebbarkeit von Filmen und Folien, beispielsweise solchen aus Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polytetrafluorethylen und Polyestern.

- Außerdem lassen sich die antistatischen Eigenschaften von Filmen und Folien durch Verwendung der hydrophilen, hypervverzweigten Polymere verbessern.

- Die Verwendung der hydrophilen, hypervverzweigten Polymere führt bei Formkörpern ebenfalls zu einer Verbesserung der Oberflächeneigenschaften, so dass diese besser bedruckbar oder beklebbar sind und bessere antistatische Eigenschaften besitzen. Typische Formkörper sind beispielsweise aus Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polytetrafluorethylen, Polyestern, Polyacrylnitril, Styrol-Acrylnitril-Copolymeren (SAN), Acrylnitril-Butadien-Styrol-Terpolymeren (ABS), Polyamiden, wie Polyamid 6 oder Polyamid 6,6, Polyurethanen und/oder Mischungen der vorgenannten Kunststoffe aufgebaut.

- Außerdem führt die Verwendung von hydrophilen, hypervverzweigten Polymeren mit Urethan- und/oder Harnstoffgruppen zu einer Verbesserung der Oberflächenleitfähigkeit von hydrophoben, nichtleitenden Materialien, insbesondere den vorgenannten Kunststoffen, und verbessert damit deren antistatische Eigenschaften. Ferner sind

die hydrophilen, hyperververzweigten Polymere geeignet, die Beschlagsneigung von Kunststofffolien zu reduzieren.

Die Ausrüstung der erfindungsgemäßen Substrate in Form teilchen-,
5 linien-, flächenförmiger oder dreidimensionaler Gebilde mit den
hyperververzweigten Polymeren kann nach den Verfahren erfolgen, wie
man sie üblicherweise zur Hydrophilierung bzw. Hydrophobierung
der vorgenannten Gebilde mit Hydrophilierungsmitteln bzw. Hydropho-
bierungsmitteln des Stands der Technik anwendet. Üblicherweise behan-
10 delt man hierzu das Gebilde mit einer verdünnten, vorzugsweise
wässrigen Lösung des Polymers in einer für die Art des Gebildes
üblichen Weise, z. B. durch Spülen, Tauchen, Besprühen, Bepflats-
chen oder ähnlichen Methoden, wie sie üblicherweise bei der Aus-
rüstung von textilen Geweben oder Folien eingesetzt werden. Der
15 Polymergehalt der Lösungen liegt in der Regel im Bereich von we-
nigstens 0,01 bis 20 Gew.-% und vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%,
bezogen auf das Gewicht der Lösung. Vorzugsweise setzt man zur
Behandlung wässrige Lösungen der Polymere ein. Die zur Hydrophi-
lierung bzw. Hydrophobierung erforderliche Menge an Polymer wird
20 von der Oberfläche absorbiert oder adsorbiert und verbleibt nach
dem Trocknen auf ihr haften. Die zur Erzielung einer wirksamen
Hydrophilierung bzw. Hydrophobierung erforderlichen Mengen stel-
len sich dabei automatisch ein und sind äußerst gering. Bei Ge-
bilden mit glatter Oberfläche wie Folien und ähnlichen Gebilden
25 reichen bereits 0,1 mg/m² Polymer aus.

In einer anderen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens
zur Hydrophilierung bzw. Hydrophobierung von Oberflächen kann man
das Polymer auch dem Werkstoff, aus dem das Gebilde aufgebaut
30 ist, zusetzen und anschließend hieraus das Gebilde herstellen.
Beispielsweise kann man bei Ausrüstung von thermoplastischen
Kunststoffen das Polymer als Feststoff mit dem Kunststoffmaterial
kompoundieren. Das so ausgerüstete Kunststoffmaterial wird dann
nach den üblichen Verfahren zu Folien, beispielsweise durch
35 Extrusion, oder zu Fasermaterialien, beispielsweise durch ein
Schmelzspinnverfahren, weiterverarbeitet.

Die einfache Anwendbarkeit der erfindungsgemäßen und erfindungs-
gemäß eingesetzten Polymere erlaubt den Einsatz in vielen Anwen-
40 dungsbereichen, beispielsweise als Hydrophilierungsmittel für Vlies-
stoffe, die z. B. in Windeln, Hygieneeinlagen, Textilien, Land-
wirtschafts- oder Geotextilien oder Filteranlagen eingesetzt wer-
den. Die mit den Polymeren ausgerüsteten Kunststofffasern können
ihrerseits zu Textilien weiterverarbeitet werden. Durch die Hy-
45 drophilierung bzw. Hydrophobierung wird in der Regel auch die
Wasserdampfdurchlässigkeit und der Kapillarttransport von Schweiß
verbessert sowie das Anschmutzverhalten gegenüber vielen hydroph-

oben Schmutzarten verringert. Außerdem wird die Wiederablösbarkeit von Schmutz positiv beeinflusst. Weiterhin kann man die Polymere als Antistatikausrüstung für Kunststofffolien oder Siliziumwafer verwenden.

5

Beispiele

Beispiele 1 bis 4:

erfindungsgemäße hyperverzweigte Polymere

10

Herstellung der Polyharnstoffe und Polyurethane

Beispiele 1 und 2: erfindungsgemäße Polyharnstoffe

- 15 In einem Reaktionsgefäß mit Rührer, Innenthermometer, Stickstoffeinleitrohr wurde unter Begasung mit trockenem Stickstoff 10 Mol wasserfreies Butanol vorgelegt und 1000 ppm (bezogen auf Isocyanat) Dibutylzinndilaurat zugesetzt. Anschließend wurde die Lösung auf 60 °C erwärmt und 1 Mol 2,4-Toluylendiisocyanat so zu-
- 20 gegeben, dass die Temperatur der Reaktionsmischung 70 °C nicht überschritt. Nach der Zugabe des Isocyanats wurde noch 1 h bei 70 °C gerührt. Anschließend wurde die in Tabelle 1 angegebene Menge des Amins bzw. des Amingemischs zugegeben, die Temperatur auf den in Tabelle 1 angegebenen Wert erhöht und bei dieser Tem-
- 25 peratur entsprechend dem in der Tabelle angegebenen Zeitraum reagieren gelassen. Danach wurde das Reaktionsprodukt am Rotationsverdampfer im Vakuum von Butanol befreit, auf Raumtemperatur abgekühlt und mittels GPC-Analytik analysiert.
- 30 In Beispiel 1 wurde der Polyharnstoff mittels OH-Gruppen hydrophil, in Beispiel 2 mit Alkylketten hydrophob modifiziert.

Tabelle 1: Erfindungsgemäße Polyharnstoffe

35	Bei- spiel	Aminmischung	Zeit/Tempe- ratur	Produkt, Molekularge- wicht aus GPC-Daten (PMMA-Eichung), Dimethylacetamid als mobile Phase	
40				Mw	Mn
	1	0,5 Mol Diethylentriamin + 0,5 Mol Diethanolamin	20 h bei 125 °C	2330	1700
45	2	0,45 Mol Diethylentriamin + 0,5 Mol Octylamin	7 h bei 125 °C	3110	1940

29

Beispiel 3: erfindungsgemäßer Polyharnstoff:

In einem Reaktionsgefäß mit Rührer, Innenthermometer und Rückflusskühler wurde 1 Mol Isophorondiisocyanat vorgelegt, das Gefäß mit trockenem Stickstoff inertisiert und das Isocyanat auf 70 °C erwärmt. Dann wurden 1000 ppm (bezogen auf Isocyanat) Dibutylzinndilaurat zugegeben und 2,1 Mol Butanol so zugetropft, dass die Innentemperatur 80 °C nicht überstieg. Nach Zugabe des Alkohols wurde noch 1 h bei 70 °C gerührt, dann wurden 0,5 Mol Diethylolentriamin zugegeben und die Temperatur auf 140 °C erhöht. Nach 8 h Reaktion bei 140 °C wurde das Produktgemisch am Rotationsverdampfer von Butanol befreit. Die GPC-Analytik des Produktes in Dimethylacetamid lieferte gegen PMMA-Eichung folgende Werte:

$M_n = 1050 \text{ g/mol}$, $M_w = 1870 \text{ g/mol}$

Beispiel 4: erfindungsgemäßes Polyurethan:

In einem Reaktionsgefäß mit Rührer, Innenthermometer und Rückflusskühler wurde bei Raumtemperatur 1 Mol Isophorondiisocyanat vorgelegt und das Gefäß mit trockenem Stickstoff inertisiert. Anschließend wurde innerhalb 1 min die Mischung aus 0,5 Mol Trimethylolpropan und 0,5 Mol Dimethylolpropionsäure, gelöst in 356 g Dimethylacetamid, unter gutem Rühren zugegeben. Nach Zudosierung von 0,4 g Dibutylzinndilaurat wurde die Reaktionsmischung auf 60 °C erwärmt, bei dieser Temperatur gerührt und die Abnahme des Isocyanat-Gehaltes der Mischung titrimetrisch gemäß DIN 53185 verfolgt. Bei Erreichen eines NCO-Gehaltes von 0,7 Gew.% wurden der Mischung 50 g Methanol zugesetzt und noch 30 min bei 60 °C gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch am Rotationsverdampfer vom Lösemittel befreit. Das Produkt wurde in Wasser aufgenommen und mit wässriger Ammoniak-Lösung neutralisiert, so dass eine 50%ige wässrige Lösung des Polymeren resultierte.

Beispiele 5 bis 10:
Modifizierung von Oberflächen

Beispiel 5:

Eine 50%ige Lösung des hyperverzweigten Polyharnstoffs aus Beispiel 2 in Ethanol wird auf eine nicht behandelte PP-Folie in einer Schichtdicke von 30 µm aufgerakelt. Nach dem Trocknen bei 50 °C wird der Randwinkel eines aufgesetzten Wassertropfens bestimmt.

30

Randwinkel: 27°
PP-Folie (z. Vgl.): 103°

Beispiel 6:

5

Eine 50%ige Lösung des hyperverzweigten Polyharnstoffs aus Beispiel 1 in Ethanol wird auf eine nicht behandelte PP-Folie in einer Schichtdicke von 30 µm aufgerakelt. Nach dem Trocknen bei 50 °C wird der Randwinkel eines aufgesetzten Wassertropfens bestimmt.

Randwinkel: 9°
PP-Folie (z. Vgl.) 103°

15 Beispiel 7:

Eine 50%ige Lösung des hyperverzweigten Polyharnstoffs aus Beispiel 3 in Ethanol wurde auf eine nicht behandelte PP-Folie in einer Schichtdicke von 30µm aufgerakelt. Nach dem Trocknen bei 50°C wurde der Randwinkel eines aufgesetzten Wassertropfens bestimmt. Der Film ließ sich mit Wasser nicht mehr abwaschen

Randwinkel: 37°
PP-Folie (z. Vgl.) 103°

25

Beispiel 8:

Eine 10%ige wässrige Lösung des hyperverzweigten Polyurethans aus Beispiel 4 wurde auf eine nicht behandelte PP-Folie in einer Schichtdicke von 30 µm aufgerakelt. Nach dem Trocknen bei 50 °C wurde der Randwinkel eines aufgesetzten Wassertropfens bestimmt. Der Film ließ sich mit Wasser nicht mehr abwaschen.

Randwinkel: 69°
35 PP-Folie (z. Vgl.) 103°

Beispiel 9:

Hydrophile Saugkartonstücke der Fa. Schleicher & Schuell (Sorte 2282) werden in eine 5%ige Lösung des hyperverzweigten Polyharnstoffs aus Beispiel 1 in Ethanol getaucht. Anschließend lässt man die Kartonstücke bei Raumtemperatur an Luft trocknen. Das Einsinkverhalten von aufgesetzten Wassertropfen wird dem KW-Messgerät dataphysics OCA15+ verfolgt. Es ist in Figur 1 dargestellt.

45

31

Ein unbehandeltes Stück Karton saugt einen aufgesetzten Wassertropfen innerhalb einer Sekunde auf.

Beispiel 10:

5

Das hyperverzweigte Polymer aus Beispiel 2 wird auf 20 % Polymergehalt mit Ethanol verdünnt. Baumwollstücke wurden in dieser Lösung getränkt und an der Laborpresse abgepresst. Nach dem Trocknen wurde die Belegung bestimmt. Die Belegung betrug 24 %, bezogen auf das Gewicht des Gewebes. Dann wurde das Einsinkverhalten von Wasser auf dem Gewebe beobachtet. Das Gewebe wurde 10 Tage lang bei Raumtemperatur an Tageslicht gelagert. Anschließend wurde das Einsinkverhalten mit dem KW-Messgerät dataphysics OCA15+ überprüft. Es ist in Figur 2 dargestellt.

15

Ein unbehandeltes Stück Baumwollgewebe saugt einen aufgesetzten Wassertropfen innerhalb einer Sekunde auf.

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Substrat, enthaltend auf seiner Oberfläche wenigstens ein hyperverzweigtes Polymer, das Urethan- und/oder Harnstoffgruppen aufweist.
 2. Substrat nach Anspruch 1 in Form eines teilchen-, linien-, flächenförmigen oder dreidimensionalen Gebildes.
 3. Substrat nach Anspruch 2 in Form eines linien- oder flächenförmigen textilen Gebildes.
 4. Substrat nach Anspruch 3, worin das textile Gebilde aus Kunststofffasern aufgebaut ist.
 5. Substrat nach Anspruch 2, worin das Gebilde in Form einer Kunststofffolie oder eines Kunststoffformkörpers vorliegt.
 6. Substrat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das hyperverzweigte Polymer einen Verzweigungsgrad (DB) von 10 bis 100 % aufweist.
 7. Substrat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das hyperverzweigte Polymer auf der Substratoberfläche erhältlich ist durch polymeranaloge Umsetzung eines hyperverzweigten Polymers, das Urethan- und/oder Harnstoffgruppen und/oder weitere funktionelle Gruppen trägt, die zu einer Kondensations- oder Additionsreaktion befähigt sind, mit wenigstens einer Verbindung, die ausgewählt ist unter
 - a) Verbindungen, die wenigstens eine zu den zur Kondensations- oder Additionsreaktion befähigten Gruppen des hyperverzweigten Polymers komplementäre funktionelle Gruppe und zusätzlich wenigstens eine hydrophile Gruppe tragen,
 - b) Verbindungen, die wenigstens eine zu den zur Kondensations- oder Additionsreaktion befähigten Gruppen des hyperverzweigten Polymers komplementäre funktionelle Gruppe und zusätzlich wenigstens eine hydrophobe Gruppe tragen,
- und Mischungen davon.

33

8. Verwendung eines hyperverzweigten Polymers, das Urethan- und/oder Harnstoffgruppen aufweist, zur Modifizierung der Oberflächeneigenschaften von Substraten.
- 5 9. Verfahren zur Modifizierung der Oberflächeneigenschaften von Substraten, bei dem man auf die Oberfläche des Substrats eine wirksame Menge eines hyperverzweigten Polymers, das Urethan- und/oder Harnstoffgruppen trägt, aufbringt.
- 10 10. Verfahren zur Modifizierung der Oberflächeneigenschaften von Substraten, bei dem man den Werkstoff, aus dem das Substrat besteht, mit einer wirksamen Menge eines hyperverzweigten Polymers, das Urethan- und/oder Harnstoffgruppen aufweist, versetzt und hieraus das Substrat herstellt.

15

20

25

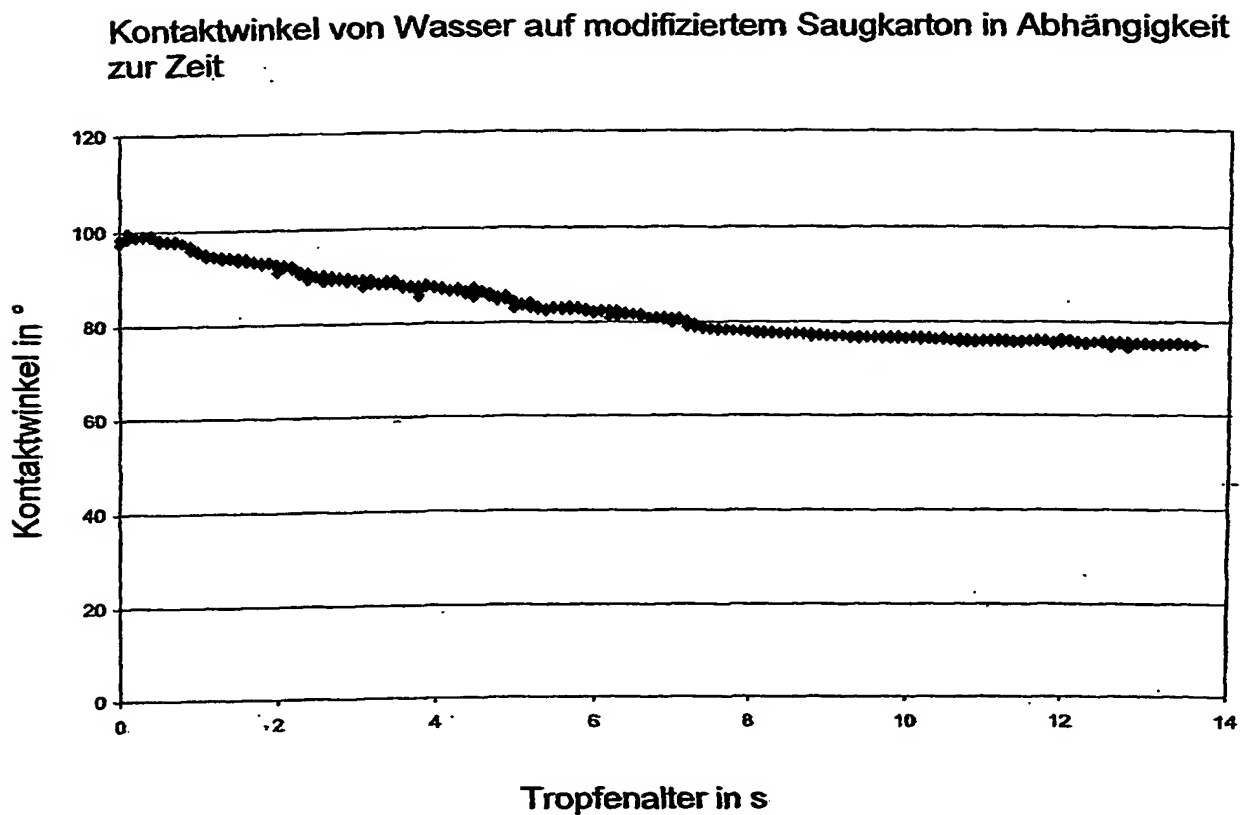
30

35

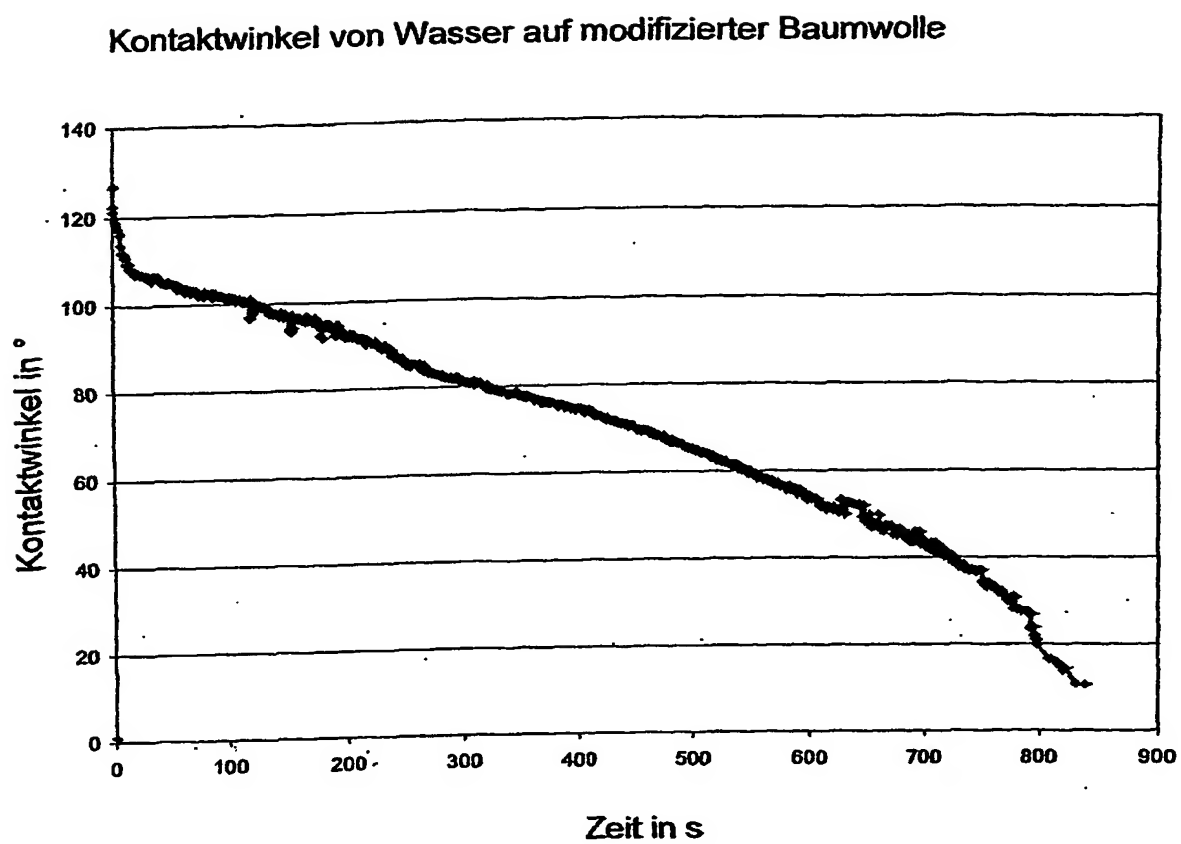
40

45

Figur 1



Figur 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 03/11824

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08G18/08 C08G18/32 C08G18/34 C08G18/80 C09D201/00 D06M15/564 C08G83/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08G C09D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02 36695 A (BASF AG ;BRUCHMANN BERND (DE); KACZUN JUERGEN (DE); POGANIUCH PETE) 10 May 2002 (2002-05-10) examples 10-16; table 2 page 3, line 27 - line 41 page 10, line 19 - line 30	1,2,5, 8-10
X	US 5 418 301 A (HULT ANDERS ET AL) 23 May 1995 (1995-05-23) example 52; table 1	1,2,8-10
A	DE 101 09 803 A (BASF AG) 5 September 2002 (2002-09-05) cited in the application page 2, line 40 - line 68 examples 1-3,10,11,13-15	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </div> <div style="width: 45%;"> *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search <div style="text-align: center; font-weight: bold;">4 March 2004</div>		Date of mailing of the international search report <div style="text-align: center; font-weight: bold;">11/03/2004</div>
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Neugebauer, U</div>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/11824

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0236695	A	10-05-2002	AU 1057602 A BR 0114932 A CA 2427156 A1 CZ 20030952 A3 WO 0236695 A1 EP 1334159 A1 HU 0301550 A2 SK 5132003 A3	15-05-2002 06-01-2004 28-04-2003 12-11-2003 10-05-2002 13-08-2003 29-09-2003 11-09-2003
US 5418301	A	23-05-1995	SE 468771 B AT 165609 T AU 3653093 A CA 2117486 A1 DE 69318295 D1 DE 69318295 T2 DK 630389 T3 EP 0630389 A1 ES 2115762 T3 HK 1005487 A1 JP 2574201 B2 JP 7504219 T KR 158912 B1 SE 9200564 A WO 9317060 A1	15-03-1993 15-05-1998 13-09-1993 02-09-1993 04-06-1998 01-10-1998 07-10-1998 28-12-1994 01-07-1998 08-01-1999 22-01-1997 11-05-1995 15-01-1999 15-03-1993 02-09-1993
DE 10109803	A	05-09-2002	DE 10109803 A1 WO 02070578 A1 EP 1373350 A1	05-09-2002 12-09-2002 02-01-2004

INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 03/11824

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G18/08 C08G18/32 C08G18/34 C08G18/80 C09D201/00
D06M15/564 C08G83/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 02 36695 A (BASF AG ; BRUCHMANN BERND (DE); KACZUN JUERGEN (DE); POGANIUCH PETE) 10. Mai 2002 (2002-05-10) Beispiele 10-16; Tabelle 2 Seite 3, Zeile 27 - Zeile 41 Seite 10, Zeile 19 - Zeile 30	1,2,5, 8-10
X	US 5 418 301 A (HULT ANDERS ET AL) 23. Mai 1995 (1995-05-23) Beispiel 52; Tabelle 1	1,2,8-10
A	DE 101 09 803 A (BASF AG) 5. September 2002 (2002-09-05) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 40 - Zeile 68 Beispiele 1-3,10,11,13-15	1-10

☐

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

4. März 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

11/03/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Neugebauer, U

INTERNATIONALER RESEARCHERBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die derselben Patentfamilie gehören

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 03/11824

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0236695	A	10-05-2002	AU 1057602 A	15-05-2002
			BR 0114932 A	06-01-2004
			CA 2427156 A1	28-04-2003
			CZ 20030952 A3	12-11-2003
			WO 0236695 A1	10-05-2002
			EP 1334159 A1	13-08-2003
			HU 0301550 A2	29-09-2003
			SK 5132003 A3	11-09-2003
US 5418301	A	23-05-1995	SE 468771 B	15-03-1993
			AT 165609 T	15-05-1998
			AU 3653093 A	13-09-1993
			CA 2117486 A1	02-09-1993
			DE 69318295 D1	04-06-1998
			DE 69318295 T2	01-10-1998
			DK 630389 T3	07-10-1998
			EP 0630389 A1	28-12-1994
			ES 2115762 T3	01-07-1998
			HK 1005487 A1	08-01-1999
			JP 2574201 B2	22-01-1997
			JP 7504219 T	11-05-1995
			KR 158912 B1	15-01-1999
			SE 9200564 A	15-03-1993
			WO 9317060 A1	02-09-1993
DE 10109803	A	05-09-2002	DE 10109803 A1	05-09-2002
			WO 02070578 A1	12-09-2002
			EP 1373350 A1	02-01-2004